

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-215661
(43)Date of publication of application : 06.08.1992

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/027
G03F 7/029
G03F 7/031
G03F 7/20
G03F 7/30
H01L 21/02
H01L 21/027

(21)Application number : 02-402130
(22)Date of filing : 14.12.1990

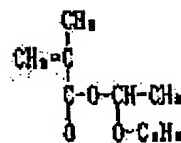
(71)Applicant : FUJITSU LTD
(72)Inventor : NOZAKI KOJI
NAKAMURA HIROKO

(54) FORMATION OF RESIST PATTERN

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a radiation resist excellent in resolution and with high sensitivity by using a mixture of polymer composed of methacrylic acid ethoxyethyl and photocopolymerization starting agent which generates acid with light.

CONSTITUTION: A substrate is coated with a mixture of polymer composed of methacryl acid ethoxyethyl expressed by the general formula, and a photocopolymerization starting agent generating acid with light, and dried to provide a resist film having high transmissive property. After the resist film is irradiated selectively with radiation, it is heated, and developed with alkali developer, thus providing sub-micro patterns with high definition.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-215661

(43) 公開日 平成4年(1992)8月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1	7124-2H	
	7/004	5 0 3	7124-2H	
	7/027	5 0 1	9019-2H	
		5 0 2	9019-2H	
			7352-4M	
			H 0 1 L 21/30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平2-402130

(22) 出願日 平成2年(1990)12月14日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 野崎 耕司

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 中村 裕子

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 井桁 貞一

(54) 【発明の名称】 レジストパターンの形成方法

(57) 【要約】

【目的】 レジストパターンの形成方法に関し、遠紫外線を光源として解像性の優れたレジストパターンを実用化することを目的とする。

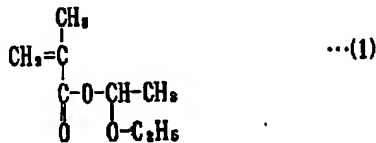
【構成】 下記的一般式で表されるメタクリル酸エトキシエチルを成分とするポリマと、光によって酸を発生する光重合開始剤との混合物を被処理基板上に塗布した後、乾燥してレジスト膜を作り、該レジスト膜に放射線を選択的に照射し、加熱した後に、アルカリ現像液で現像することを特徴としてレジストパターンの形成方法を構成する。

【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記的一般式で表されるメタクリル酸エトキシエチルを成分とするポリマーと、光によって酸を発生する光重合開始剤との混合物を被処理基板上に塗布した後乾燥してレジスト膜を作り、該レジスト膜に放射線を選択的に照射し、加熱した後に、アルカリ現像液で現像することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【化1】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は解像性の優れたレジストパターンの形成方法に関する。半導体集積回路は集積化が進んでLSIやVLSIが実用化されているが、これは導体線路や電極などの微細化により実現されたものであり、現在では最少パターン幅が1μm未満（サブミクロン）のものまで実用化されている。そして、微細なレジストパターンを形成する露光光源として当初は紫外線が用いられていたが、波長による制限から、光も短波長へ移行し遠紫外線を用いて露光が行われるようになりつつある。

【0002】 ここで、遠紫外線を出す光源としては高圧水銀ランプやエキシマレーザなどがある。然し、高圧水銀ランプの出力は遠紫外線の波長領域ではかなり低下すると云う問題がある。そこで、出力の大きいエキシマレーザ光（例えば、使用ガスとしてKrFを用いる場合の波長は249nm）を用いて検討が進められている。然し、エキシマレーザ光を用いても解像性の点で従来のレジストでは光の吸収が強すぎるので使用できない。そこで、かかる波長において感度と解像性に優れたレジストの実用化が望まれている。

【0003】

【従来の技術】 従来のノボラック樹脂をベースとするレジストに代えて、レジストの高感度化と高解像性を実現する方法として露光により酸を発生する光酸発生剤（Photo Acid Generator略称PAG）を使用する方法がIBM社より提示されている。（特願平2-27660）この方法は、ポリマーに光酸発生剤を混合し、光照射を行うものであって、光照射により光酸発生剤から発生するブレンステッド酸を触媒としてポリマーに脱離反応を連鎖的に生じさせるもので、化学増感型レジストとして知られている。ここで、光酸発生剤としては、トリアリールスルフォニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、2,6-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホネート、α-p-トルエンスル

オニルオキシアセトフェノンなどがある。そして、露光した後、ネガ型のパターンを得たい場合は有機溶剤を用い、またポジ型のパターンを得たい場合はアルカリ現像液を用いて現像を行うものである。

【0004】 さて、IBM社より提示されている化学増感型レジストはカルボン酸のtert-ブチル・エステルまたはフェノールのtert-ブチルカルボナートよりなる基を有するポリマーを使用している。例えば、一般式（3）で示されるポリメタクリル酸tert-ブチルを主成分とするレジストである。このレジストの特徴は光照射により光酸発生剤から発生したブレンステッド酸がメタクリル酸エステルを構成する酸素原子を攻撃してポリメタクリル酸とイソブテンに分解し、加熱によりイソブテンが揮発するものであり、アルカリ現像によりポジ型のパターン形成を行うことができる。然し、実験を行ってみると、感度が80 mJ/cm²以下と期待する程には優れていない。そこで、更に感度の優れたレジストを開発する必要であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 サブミクロンパターンを形成する方法として光酸発生剤を使用する化学増感型レジストがあり、その一つにメタクリル酸tert-ブチルのポリマーを使用するものが発表されている。そこで、これを改良し、更に高感度のレジストを開発することが課題である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の課題は一般式（1）で表されるメタクリル酸エトキシエチルを成分とするポリマーと、光によって酸を発生する光重合開始剤との混合物を被処理基板上に塗布した後乾燥してレジスト膜を作り、このレジスト膜に放射線を選択的に照射し、加熱した後に、アルカリ現像液で現像することを特徴としてレジストパターンの形成方法を構成することにより解決することができる。

【0007】

【作用】 発明者等はポリメタクリル酸tert-ブチルのようにブレンステッド酸（H⁺）による触媒作用によってポリメタクリル酸を発生するエステルで、これよりも高感度のポリマーについて研究し、図1の一般式（1）で示されるメタクリル酸エトキシエチルを成分とするポリマーを見出した。

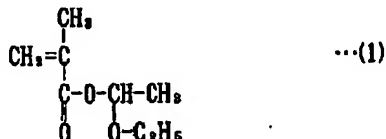
【0008】 図2はこの反応式を示したものでポリメタクリル酸エトキシエチルはブレンステッド酸によってポリメタクリル酸とエチルビニルエーテルとに分解し、エチルビニルエーテルは沸点が35.8℃のために加熱により揮発する。そして、この触媒反応は連鎖的に生じるために効率が優れている。

【0009】 また、ポリメタクリル酸エステルよりなるポリマーの特徴はベースポリマーが脂肪族であるためにノボラック系レジストでは得られない高い透明性を有し

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式で表されるメタクリル酸エトキシエチルを成分とするポリマと、光によって酸を発生する光重合開始剤との混合物を被処理基板上に塗布した後に乾燥してレジスト膜を作り、該レジスト膜に放射線を選択的に照射し、加熱した後に、アルカリ現像液で現像することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【化1】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は解像性の優れたレジストパターンの形成方法に関する。半導体集積回路は集積化が進んでLSIやVLSIが実用化されているが、これは導体線路や電極などの微細化により実現されたものであり、現在では最少パターン幅が1μm未満（サブミクロン）のものまで実用化されている。そして、微細なレジストパターンを形成する露光光源として当初は紫外線が用いられていたが、波長による制限から、光も短波長へ移行し遠紫外線を用いて露光が行われるようになりつつある。

【0002】 ここで、遠紫外線を出す光源としては高圧水銀ランプやエキシマレーザなどがある。然し、高圧水銀ランプの出力は遠紫外光の波長領域ではかなり低下すると云う問題がある。そこで、出力の大きいエキシマレーザ光（例えば、使用ガスとしてKrFを用いる場合の波長は249nm）を用いて検射が進められている。然し、エキシマレーザ光を用いても解像性の点で従来のレジストでは光の吸収が強すぎるので使用できない。そこで、かかる波長において感度と解像性に優れたレジストの実用化が望まれている。

【0003】

【従来の技術】 従来のノボラック樹脂をベースとするレジストに代えて、レジストの高感度化と高解像性を実現する方法として露光により酸を発生する光酸発生剤（Photo Acid Generator略称PAG）を使用する方法がIBM社より提示されている。（特願平2-27660）この方法は、ポリマーに光酸発生剤を混合し、光照射を行うものであって、光照射により光酸発生剤から発生するブレンステッド酸を触媒としてポリマーに脱離反応を連鎖的に生じさせるもので、化学増感型レジストとして知られている。ここで、光酸発生剤としては、トリアリールスルフォニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、2,6-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホネート、α-p-トルエンスル

フオニルオキシアセトフェノンなどがある。そして、露光した後、ネガ型のパターンを得たい場合は有機溶剤を用い、またポジ型のパターンを得たい場合はアルカリ現像液を用いて現像を行うものである。

【0004】 さて、IBM社より提示されている化学増感型レジストはカルボン酸のtert-ブチル・エステルまたはフェノールのtert-ブチルカルボナートよりなる基を有するポリマーを使用している。例えば、一般式（3）で示されるポリメタクリル酸tert-ブチルを主成分とするレジストである。このレジストの特徴は光照射により光酸発生剤から発生したブレンステッド酸がメタクリル酸エステルを構成する酸素原子を攻撃してポリメタクリル酸とイソブテンに分解し、加熱によりイソブテンが揮発するものであり、アルカリ現像によりポジ型のパターン形成を行うことができる。然し、実験を行ってみると、感度が80 mJ/cm²以下と期待する程には優れていない。そこで、更に感度の優れたレジストを開発する必要であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 サブミクロンパターンを形成する方法として光酸発生剤を使用する化学増感型レジストがあり、その一つにメタクリル酸tert-ブチルのポリマーを使用するものが発表されている。そこで、これを改良し、更に高感度のレジストを開発することが課題である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の課題は一般式（1）で表されるメタクリル酸エトキシエチルを成分とするポリマと、光によって酸を発生する光重合開始剤との混合物を被処理基板上に塗布した後に乾燥してレジスト膜を作り、このレジスト膜に放射線を選択的に照射し、加熱した後に、アルカリ現像液で現像することを特徴としてレジストパターンの形成方法を構成することにより解決することができる。

【0007】

【作用】 発明者等はポリメタクリル酸tert-ブチルのようにブレンステッド酸（H⁺）による触媒作用によってポリメタクリル酸を発生するエステルで、これよりも高感度のポリマーについて研究し、図1の一般式（1）で示されるメタクリル酸エトキシエチルを成分とするポリマを見出した。

【0008】 図2はこの反応式を示したものでポリメタクリル酸エトキシエチルはブレンステッド酸によってポリメタクリル酸とエチルビニルエーテルとに分解し、エチルビニルエーテルは沸点が35.8℃のために加熱により揮発する。そして、この触媒反応は連鎖的に生じるために効率が優れている。

【0009】 また、ポリメタクリル酸エステルよりなるポリマーの特徴はベースポリマーが脂肪族であるためにノボラック系レジストでは得られない高い透明性を有し

ており、そのために優れた解像性を示すことができる。

【0010】

【実施例】合成例1：メタクリル酸エトキシエチル（モ*

メタクリル酸

エチルビニルエーテル

塩化メチレン

ピリジウムパラトルエンスルホネート

とテフロンを被覆したマグネチックスターラーバーを入れ、塩化カルシウム管を付け3時間に亘って室温で攪拌した。

【0011】次に、300ml の分液ロートに反応溶液をあけて50 ml の希炭酸水素カリウム (KHCO_3) 水溶液で洗い、水層をエーテルで3回抽出した。そして、有機層を※

メタクリル酸エトキシエチル

スチレン

アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)

トルエン

とテフロンを被覆したマグネチックスターラーバーを入れ、乾燥 N_2 雰囲気中で80℃で8.5 時間に亘って攪拌した。

【0013】次に、攪拌を止めて3 l のヘキサンの中に攪拌しながら反応溶液を滴下して沈澱させた。そして、器壁に付いた沈澱をデカンテーション法で分離し、次に約30 ml のジオキサンに溶解して凍結乾燥させた。その結果、メタクリレートとスチレンの共重合比が49:51で分子量が22000 で分散度が1.76の共重合体を6.78g(収率45.2%) 得ることができた。

【0014】実施例1：

合成例2で合成した共重合体に対し、光酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート3重量%を加え、シクロヘキサノン溶液として調整してレジストを作った。このレジストをヘキサメチルジシラザン（略称HMDS）処理して密着性を向上した酸化膜基板に塗布し、80℃で20分加熱して乾燥し、厚さが1 μm のレジスト膜を作った。

【0015】これをKrF エキシマレーザで露光し、80℃で30分加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド（略称TMAH）2.38 %のアルカリ水溶液を用いて現像した。このレジスト膜の波長248nm での透過度は76%であり、感度は5 mJ/cm^2 で0.80 μm ライン・アンド・スペースのパターンを解像することができた。

*ノマ) の合成

容量が300ml のナス型フラスコに、

…10 g (116 μmol)

…10.05 g (139 μmol)

…60 ml

…291mg (1.16 μmol)

※飽和食塩水で洗い、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。次に、溶媒を留去して18.50 g のメタクリル酸エトキシエチルを得た。

【0012】合成例2：メタクリル酸エトキシエチルとスチレンの共重合体の合成

容量が200ml のナス型フラスコに、

…9.05 g (57.2 μmol)

…5.96 g (57.2 μmol)

…188mg (1.14 μmol)

…22.8 ml

【0016】実施例2：

実施例1において、光酸発生剤としてジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェイトを5重量%を用いた以外は実施例1と全く同様にしてレジストを作り、透過度、感度と解像度を調べた。その結果、波長248nm での透過度は73%であり、感度は15 mJ/cm^2 で0.80 μm ライン・アンド・スペースのパターンを解像することができた。

【0017】実施例3：

実施例1において、光酸発生剤として α -パラトルエンスルホニルオキシアセトフェノンを5重量%を用いた以外は実施例1と全く同様にしてレジストを作り、透過度、感度と解像度を調べた。その結果、波長248nm での透過度は74%であり、感度は20 mJ/cm^2 で0.80 μm ライン・アンド・スペースのパターンを解像することができた。

【0018】

【発明の効果】本発明に係るレジストは高感度でまた解像性が優れており、このレジストの使用によりサブミクロン・パターンの形成が可能になる。

【図面の簡単な説明】

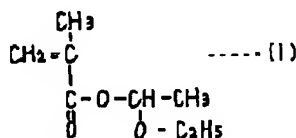
【図1】メタクリル酸エトキシエチルの一般式である。

【図2】本発明に係るレジストの反応式である。

【図3】ポリメタクリル酸 *tert*-ブチルの一般式である。

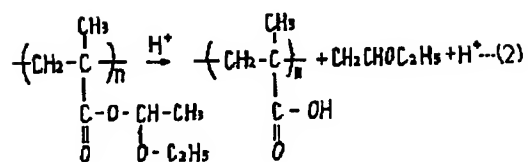
【図1】

メタクリル酸エトキシエチルの一般式



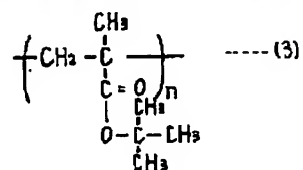
【図2】

本発明に係るレジストの反応式



【図3】

ポリメタクリル酸 tertブチルの一般式



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/029	9019-2H		
	7/031	9019-2H		
	7/20	7818-2H		
	7/30	7124-2H		
H 0 1 L	21/02	8518-4M		
	21/027			